

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—129615

⑤ Int. Cl.³
C 01 G 49/06
H 01 F 1/11

識別記号

庁内整理番号
7202—4G
6730—5E

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 酸化第2鉄の製造方法

⑯ 発明者 渡部郁夫

岡山市南輝2丁目19番12号

⑰ 特 願 昭55—33699

⑱ 出 願 人 同和鉱業株式会社

⑲ 出 願 昭55(1980)3月17日

東京都千代田区丸の内一丁目8
番2号

⑳ 発明者 和田勝安

㉑ 代理人 弁理士 浅賀一夫 外1名

岡山市あけぼの町1丁目3番地

明 細 書

1 発明の名称

酸化第2鉄の製造方法

2 特許請求の範囲

珪酸を含有する硫酸第1鉄溶液を酸化して得られる鉄沈殿物を焙焼して酸化第2鉄を製造する方法において、硫酸第1鉄溶液をアルカリ中和剤を添加することなく温度110〜150℃の範囲に加温すると共に酸化性ガスを吹込んで加圧酸化して鉄沈殿物を生成させ、得られた鉄沈殿物を焙焼して珪酸含有量がSiO₂換算で0.005%以下の高品位酸化第2鉄とすることを特徴とする酸化第2鉄の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は珪酸を含有する硫酸第1鉄溶液からSiO₂換算で0.005%以下の脱珪高品位酸化第2鉄を製造する方法に関するもので、特に珪酸の混在を著しく嫌う電子材料等に最適な高品位酸化第2鉄の素材粉を多量に均質かつ経済的に製造することができる方法を提供するものである。

従来、硫酸第1鉄から酸化第2鉄を製造する方法として種々の提案がなされているが、大別すると湿式法と乾式法とがある。

湿式法はいずれも硫酸第1鉄溶液にアルカリ中和剤を添加して鉄殿物を生成させ、この鉄殿物を焙焼して酸化第2鉄を得る方法であり、この中には例えば(i)溶液中のFe²⁺をFe³⁺に酸化後アルカリ中和剤によりpH 3.0〜4.5の酸性領域で水酸化第2鉄の鉄殿物を生成させる方法、(ii)アルカリ剤によりpH 7.0以上のアルカリ性側でマグネサイト又はゲーサイトを生成させる方法、(iii)Fe²⁺をpH 8.0以上に中和して鉄殿物を生成させる方法等があるが、いずれも溶液中に存在する珪酸が鉄殿物に共沈し、これを焙焼して得られる酸化第2鉄中にも珪酸が多量に混入して来る。

例えば、実験によると(i)Fe²⁺10g/L、珪酸0.278g/L (SiO₂換算)を含む硫酸第1鉄溶液のFe²⁺をFe³⁺に酸化し、中和剤として苛性ソーダ25%溶液を添加してpH 4.0に調整後、生成した鉄殿物を戸別分離して鉄沈殿物を分析し

た結果、珪酸含有量は 1.0% (SiO_2 換算)であり、鉄酸化物と反応後液に分布する珪酸は SiO_2 換算でそれぞれ 47.2% ならびに 52.8% であつた。また、(ii)珪酸 0.166 g/L (SiO_2 換算)を含む硫酸第1鉄溶液から苛性ソーダ中和によりゲーサイトの鉄沈殿物を得、これを分析した結果珪酸含有量は 7.72% (SiO_2 換算)であつた。さらに、(iii)珪酸 0.8 g/L (SiO_2 換算)を含む硫酸第1鉄 1.2 g/L 溶液を苛性ソーダにより $\text{pH } 8.2$ まで中和して鉄酸化物を生成させ、該酸化物を分析した結果、珪酸含有量は 11.08% (SiO_2 換算)であつた。このように従来の湿式法では鉄沈殿物の生成と共に珪酸が多量に共沈してしまい、これを抑制できないのである。

次に、乾式法は硫酸第1鉄を熱分解して酸化第2鉄を得る方法であり、これによると硫酸第1鉄と共存する珪酸は生成する酸化第2鉄に直接移行するので、予め原料中の珪酸を分離しておく必要がある。その方法としては原料硫酸第1鉄を精製するための再結晶法がある。これは溶解度差を利

- 3 -

用含有量を 0.005% 以下とすることができる方法である。

本発明において、原料となる珪酸を含む硫酸第1鉄溶液には、珪酸を $0.02 \sim 0.09\%$ (SiO_2 換算)含有するチタン出硫酸第1鉄を溶解した溶液や珪酸を含む硫酸銅溶液から鉄スクラップで置換して生成した硫酸第1鉄溶液など種々のものが包含され、特に制約されるものではない。

この珪酸含有硫酸第1鉄溶液を温度 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で加圧酸化すると、 Fe^{2+} は酸化されて鉄塩の沈殿物として溶液から析出する。鉄酸化物が生成すると鉄イオンは減少して遊離酸が生成するので、反応終了後液は遊離酸が $5 \sim 20\text{ g/L}$ 増加する。そして、溶液中の珪酸は遊離酸が増加する反応系において生成沈殿物中には共沈しないことが判明したのである。

珪酸を含有する硫酸第1鉄溶液から珪酸を含まない鉄沈殿物を生成させるための温度は上記のように $110 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲に調整する。 150°C 以上の場合には、生成鉄沈殿物中の鉄を Fe_2O_3

- 5 -

用して晶析させる方法であるが、晶出した硫酸第1鉄の結晶は必然的に母液を含み、この母液を除去するために水洗等の洗浄が必要となるので結晶が再溶解してしまう難点があり、数回の晶析を繰返して珪酸を除去して行かなければならないので極めて不経済である。

しかして、酸化第2鉄を主原料とする磁性材料はもとより、特に電子材料では珪酸含有量の少ない酸化第2鉄が希求されているのであるが、上記のように従来法はいずれも問題が多い。

本発明は上記のような従来法の諸問題を解決し、硫酸第1鉄溶液から酸化第2鉄を得る場合に、珪酸含有量を 0.005% 以下 (SiO_2 換算値)にすることができる方法を開発したものである。

即ち、本発明は珪酸を含む硫酸第1鉄溶液をアルカリ中和剤を添加することなく酸性領域で温度 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で加温すると共に空気又は酸素を吹込んで加圧酸化して鉄沈殿物を生成させ、該沈殿物を戸過・水洗(場合により乾燥)後焙焼することにより、得られる酸化第2鉄中の珪

- 4 -

として表現すると、 Fe_2O_3 成分が増加して沈殿物中の粒子径が大きくなって液中の珪酸が沈殿物中に混入する割合が高くなり、また 110°C 以下にすると鉄酸化物の収量が減少するので実用的でない。

従つて、上記の温度範囲に維持し、酸化性ガス(空気又は酸素)を吹込む。この場合、加圧力及びその維持時間は鉄酸化物を生成する量に応じて選定し、液中の遊離酸濃度の増加が定常状態に達したときに反応容器から鉄酸化物を含む溶液を取り出し、戸過・洗浄し必要により乾燥後鉄酸化物を得る。

次いで、この鉄酸化物を常法により焙焼すれば、珪酸含有量が SiO_2 換算で 0.005% 以下の酸化第2鉄が得られるのである。

本発明によれば、珪酸含有硫酸第1鉄溶液を原料として磁心用高透磁率材料や低磁気損失材料等に適した珪酸を含まない酸化第2鉄の素材粉を容易にかつ経済的に製造することができるのである。実施例1

$\text{Fe}^{2+} 70.5\text{ g/L}$, $\text{SO}_4 150\text{ g/L}$, $\text{SiO}_2 0.8\text{ g/L}$ を含む硫酸第1鉄溶液 1 L を内容積 2

- 6 -

1 のオートクレーブにセットして回転数 650 r.p.m で溶液を機械攪拌しながら温度 40℃ に昇温後工業用酸素ガスで加圧して 90 分間保持した。この間酸素ガスを吹込み、開始後 30 分間毎にサンプリング管を通じ内部液を 40ml 取出し、遊離酸の分析用試料とした。反応終了後液はオートクレーブ内で冷却して上澄液を分取し、遊離酸を分析した結果 1.2 g/L 増加していた。

生成した鉄酸物をろ過・水洗・乾燥後外熱式管状炉で焙焼して得られた酸化第 2 鉄は 20.3 g であり、その化学成分は Fe_2O_3 99.5% , SiO_2 0.10% , SiO_2 0.0038% であった。

実施例 2

Fe^{2+} 90 g/L , SO_4 175 g/L , SiO_2 0.32 g/L を含む硫酸第 1 鉄溶液 400 L を内容積 450 L のオートクレーブにセットして回転数 460 r.p.m で溶液を機械攪拌しながら温度 125℃ に昇温後液体酸素を気化した酸素ガスで加圧して 180 分間保持した。反応終了後

- 7 -

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 55 年 4 月 11 日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示

特願昭 55-33699 号

2. 発明の名称

酸化第 2 鉄の製造方法

8. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名(名称) 同和鉱業株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区神田淡路町 2 丁目 4 番地

氏名 (4790) 弁理士 浅 賀 一 夫

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書 2 P / 行目に「酸化第 2 鉄」とあるを「酸化第 2 鉄」と補正する。



以 上

特開昭 56-129615(3)

容器内の懸濁液を減圧タンクに抜出して冷却した。この上澄液を分取して遊離酸を分析した結果、遊離酸は 7.8 g/L 増加した。生成した鉄酸物を有効容積 40 L , 回転数 1500 r.p.m の遠心分離機でろ過・洗浄して乾燥後得られた鉄酸物は 5.2 kg であった。

この鉄酸物の一部を実施例 1 と同様の方法で焙焼して得られた酸化第 2 鉄を分析した結果、その化学成分は Fe_2O_3 99.3% , SiO_2 0.12% , SiO_2 0.0026% であった。

実施例 3

実施例 2 の方法で得られた酸化第 2 鉄を原料として通信機用磁心を試作し主な磁気特性である透磁率および損失係数の測定を行なった。その結果は透磁率 9700 , 磁気損失 15.5 であった。

特許出願人 同和鉱業株式会社

代理人 弁理士 浅 賀 一

(ほか 1 名)



- 8 -